

ADHERENT CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP11130931 (A)

Also published as:

Publication date: 1999-05-18

JP3688897 (B2)

Inventor(s): FUJITA MASAYUKI; KUSAKABE MASATO; KITANO KENICHI;
NAKAGAWA YOSHIKI +

Applicant(s): KANEKA FUCHI CHEMICAL IND +

Classification:

- International: C09K3/10; C08F8/42; C08F20/10; C08F30/08; C08L33/08;
C08L43/04; C09D133/08; C09D143/04; C09J133/04;
C09J133/08; C09J143/04; C09J201/10; C09K3/10; C08F8/00;
C08F20/00; C08F30/00; C08L33/00; C08L43/00; C09D133/08;
C09D143/00; C09J133/04; C09J133/06; C09J143/00;
C09J201/00; (IPC1-7): C08F20/10; C08F30/08; C09D143/04;
C08L43/04; C08F8/42; C09J133/04; C09J143/04; C09J201/10;
C09K3/10

- European:

Application number: JP19980212095 19980728

Priority number(s): JP19980212095 19980728; JP19970201106 19970728;
JP19970207440 19970801; JP19970207441 19970801;
JP19970207442 19970801

Abstract of JP 11130931 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition providing a low-viscosity sealing composition, adhesive composition or coating composition without deterioration of their properties by employing as a main component a vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group. **SOLUTION:** A vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group represented by the formula: $[Si(R<1>)2-b(Y)bO]m-Si(R<2>)3-a(Y)a$ is employed. In the formula, $R<1>$ and $R<2>$ are each 1-20C alkyl, 6-20 aryl, 7-20C aralkyl or $(R')_3SiO-$ (wherein R' is 1-20C hydrocarbon); Y is hydroxyl or a hydrolyzable group; a is 0-3; b is 0-2; m is 0-19; and $a+mb=1$. The vinyl polymer containing a cross-linkable silyl group is preferably a (meth)acrylate polymer prepared using 40 wt.% or more of a (meth)acrylic acid-based monomer.; Preferably, the molecular weight distribution is narrow and the weight average molecular weight/ number average molecular weight ratio is less 1.8.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-130931

(43)公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 43/04		C 0 8 L 43/04
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42
C 0 9 J 133/04		C 0 9 J 133/04
143/04		143/04
201/10		201/10

審査請求 未請求 請求項の数15 O.L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-212095

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22)出願日 平成10年(1998) 7月28日

(72)発明者 藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
内

(31)優先権主張番号 特願平9-201106

(72)発明者 日下部 正人

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化
学工業株式会社高砂工業所内

(32)優先日 平9(1997) 7月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-207440

(32)優先日 平9(1997) 8月 1日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-207441

(32)優先日 平9(1997) 8月 1日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着性硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 耐候性、耐熱性に優れた硬化物を与える低粘度の接着性硬化性組成物を提供する。上記組成物は、シーリング材組成物、粘着剤組成物又は塗料用組成物として用いることができる。

【解決手段】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示される架橋性シリル基を



{式中、R¹、R²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。}

【請求項2】ビニル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が1.8未満である請求項1記載の接着性硬化性組成物。

【請求項3】ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1又は2記載の接着性硬化性組成物。

【請求項4】ビニル系重合体の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項5】ビニル系重合体の製造法が有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項6】一般式(1)で示される架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有する請求項1～5のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項7】一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体が以下の工程：

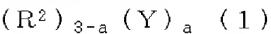
(1) 有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲンを末端に有するビニル系重合体を製造し、(2) アルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、(3) 一般式(1)で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる；により得られる重合体である、請求項1～6のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項8】一般式(1)で示される架橋性シリル基を有するビニル系重合体が以下の工程：

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を製造し、

(2) 続いて重合性の低いアルケニル基を少なくとも2

少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする接着性硬化性組成物。



個有する化合物を反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、末端アルケニル基を一般式1で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させるシリル基含有置換基に変換する；により得られる重合体である、請求項1～6のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項9】接着促進剤として一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物を含有する請求項1～8のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

【請求項10】接着性硬化性組成物がシーリング材組成物である、請求項1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】湿分を吸収することにより架橋硬化できるように一液型に梱包された請求項10記載のシーリング材組成物。

【請求項12】接着性硬化性組成物が粘着剤組成物である、請求項1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】粘着付与樹脂を含む請求項12記載の粘着剤組成物。

【請求項14】接着性硬化性組成物が塗料用組成物である、請求項1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】接着性硬化性組成物が粉体塗料用組成物である、請求項1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は接着性あるいは粘着性を有する硬化性組成物すなわち接着性硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、耐候性、耐熱性に優れ、粘度が低いために取り扱い性が良好で、かつ一分化が可能で塗装性にも優れたシーリング材組成物、および耐候性、耐熱性に優れ、粘度が低いために溶剤使用量を著しく低減(ハイソリッド化)可能で環境負荷の小さい塗料用組成物および粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで耐候性、耐熱性に優れるシーリング材組成物としては、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、架橋性シリル基とも言う)を含むことを特徴としたシリコーン系のシーラントが良く知られており、建築用途等に広く利用されている。また最近、新しいタイプの耐候性シーリング材として、末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレン系のシーリング材が提題されている。アクリル系粘着剤は粘着付与樹脂を添加しなくともバランスのとれた粘着特性を有し、天然ゴム系粘着剤と並んで大量に生産

されている。アクリル系粘着剤は、分子量、分子量分布の問題から、特に凝集力が不足するため、一般に架橋によりこれを改善している。架橋方法としては、各種の形式が開発されており、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価カルボン酸、ポリアミン化合物、フェノール樹脂、イオウ化合物等の架橋剤を加える方法、または、架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を縮合触媒存在下に架橋させる方法等が提案されている。特に、架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を主成分とする粘着剤は、シロキサン結合により架橋硬化するために、耐候性に優れるという特徴を有する。

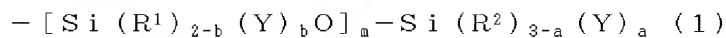
【0003】分子内に架橋性シリル基を有するビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体は、適当な縮合触媒の存在下に架橋硬化させることにより耐候性に優れた塗膜が得られ、溶剤系および水系の高耐候性塗料として利用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】シリコーン系シーリング材は耐候性の他に、耐ムーブメント性、低温施工性等に優れているが、塗料の付着性が悪いこと、目地周辺を汚染すること等が欠点として指摘されている。また、ポリイソブチレン系シーリング材は、耐候性の他に耐透湿性にも優れているが、粘度が高く作業性が悪いこと、水分を通しにくいために一分化が困難であること等が指摘されている。一方ビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体は、耐候性がよいことが知られており、高耐候性シーリング材用のベースポリマーとしての可能性を有している。上述のように架橋性シリル基を有するビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体は高耐候性の塗料として実用化されているが、通常、架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系モノマーと他のビニル系モノマーを共重合することにより製造されている。このため架橋性基であるシリル基は分子鎖中にランダムに導入されているため、低モジュラス高伸び特性が要求される弾性シーリング材に用いることはなかなか困難である。ビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体が、架橋性シリル基を主鎖末端に有していれば、新しいタイプの耐候性シーリング材として利用できるものと期待されるが、そのような(メタ)アクリル系重合体を製造することはこれまで容易でなかった。架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を用いた粘着剤もまた、シリル基が分子鎖中にランダムに導入されているため、低粘度化するため低分子量体を用いた場合は、シリル基を架橋させて得られる架橋物は架橋点の間隔が小さくなり、粘着剤に必要な弾性的性質が得られないという問題がある。粘着剤に弾性的な性質を付与するためには、該重合体を高分子量体とし、共重合させるシリル基含有モノマーの使用量を少なくし、架橋点の間隔を大きくする方法がある。しかしながら、該重合体を高分子量体とすると、高粘度、あるいは固形となるため、粘着剤として使用する

ためにはかなり多量の溶剤を使用して低粘度化する必要がある。溶剤型の粘着剤は、フィルム等の基材に塗工した後に溶剤を揮散させるが、これには多量の熱エネルギーを消費し、火災発生の原因になったり、人体に悪影響を及ぼす可能性があるので、無溶剤化あるいはハイソリッド化が求められており、重合体の高分子量化には限界がある。この問題を解決するために(メタ)アクリル系重合体の分子量が比較的小さく、充分低粘度であり、架橋または鎖延長を起こすシリル官能基が重合体の末端に導入されたアクリル系共重合体を粘着剤のベースポリマーに用いることが提案されている。しかしこれまで、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造することは容易でなかった。最近、地球環境に対する関心の高まりから、大量の溶剤が揮散する溶剤型塗料は敬遠され、塗料の一層のハイソリッド化が求められている。一般にビニル系あるいは(メタ)アクリル系塗料のハイソリッド化を達成するためには、塗工時の展延性を確保するためには低粘度化が必要であり、重合体の分子量を小さくする必要がある。しかし、分子量を小さくすると、ビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体が本来有する耐候性が失われてしまうという問題がある。これを解決する一つの方法として、ビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)を小さくし、重合体の粘度を下げることによってハイソリッド化を達成する方法が考えられる。しかし、塗料に用いられるビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体は、通常、フリーラジカル重合により製造されており、分子量分布の広い(通常2以上)重合体しか得られない。これまで分子量分布の狭いビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体を得ることは容易でなかった。また、低粘度化のために分子量を小さくすると、それに伴い架橋点の間隔が短くなり、硬化した際に非常に架橋密度の高い塗膜となる。その結果、得られる塗膜は弾性的な性質に極めて乏しく、被塗物の変形に追随できないといった問題を生じる。この問題を解決する一つの手段は、架橋性官能基であるシリル基を主鎖の末端に有するビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体を塗料の主成分として用いることである。末端に架橋性シリル基を有することにより、分子量を適当な長さに保ったまま、架橋点間距離を効果的に広くすることができ、その結果、硬化後の塗膜に弾性的な性質を付与することができる。しかしこれまで、末端に架橋性シリル基を有するビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体を製造することは容易でなかった。高伸びの硬化物が必要なシーリング材組成物、粘着剤組成物、塗料組成物を得るために、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成する試みとしては例えば、特公平3-14068において、(メタ)アクリル系モノマーを、架橋

性シリル基含有メルカプタン、架橋性シリル基を有するジスルフィド、および架橋性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法が、また、特公平4-55444において、アクリル系モノマーを架橋性シリル基含有ヒドロシラン化合物、またはテトラハロシランの存在下に重合させる方法が開示されている。しかし、これらの方では両末端に確実に架橋性シリル基を導入することは難しく、ゲル分率が低いなど硬化性の面で不十分である。特開平6-211922には、水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより、まず末端に水酸基を有するアクリル系重合体を合成し、さらに水酸基を変換することにより得られる末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を用いた室温硬化性組成物が開示されている。この方法においては末端に比較的高い比率で架橋性シリル基を有するアクリル系重合体が得られるものの、高価な連鎖移動剤である水酸基含有ポリスルフィドを大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、分子量分



{式中、R¹、R²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。nは0～19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする。}

上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、a+mb、すなわち、加水分解性基の総和は1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なっていてもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度まであってもよい。

【0007】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることがで

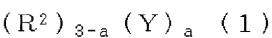
布が広くなるため、重合体の粘度が高くなるという問題もある。すなわち、物性を低下させずに低粘度な接着性硬化性組成物、シーリング材組成物、粘着剤組成物、塗料組成物を得るには、架橋性シリル基を末端あるいは主鎖中に有する分子量分布の狭いビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体を得ることが必要であるが、これまで、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造することは容易でなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を接着性硬化性組成物の主成分として用いることにより、上記課題を解決することを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分として用いる接着性硬化性組成物である。



きる。本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-butyl-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、-n-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーエフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーエフルオロエチル-2-パーエフルオロプロピルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーエフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ジパーエフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーエフルオロメチル-2-パーエフルオロエチルメチル、(メ

タ) アクリル酸2-パーカルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーカルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーカルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーカルオロエチレン、パーカルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0008】一般式(1)の架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体で、上記のモノマーの中でも(メタ)アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られた(メタ)アクリル系重合体が、物性面からより好ましい。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

【0009】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパークレーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)については特に制限はない。しかし、接着性硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物性を得るためにには、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。

【0010】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビ

ニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性、制御の容易性の点からラジカル重合法によって、直接架橋性シリル基を導入したり、1段階あるいは数段階の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有するビニル系重合体を得、この特定の官能基を架橋性シリル基に変換することにより架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法がより好ましい。

【0011】架橋性シリル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法では、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0012】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0013】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体(M_w/M_n が1.1～1.5程度)が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0014】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任

意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0015】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0016】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0017】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体が用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価の

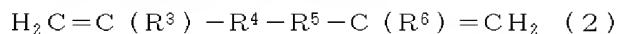
ニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($RuCl_2(PPh_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリプチルホスフィン錯体 ($NiBr_2(PBu_3)_2$) も、触媒として好適である。

【0018】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものすべて好適に用いることができる。上記重合反応は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、0～200°Cの範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150°Cの範囲である。

【0019】一般式1で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されることはない。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A) アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法 (B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法 (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応さ

せる方法(D)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法(E)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法;などがあげられる。

【0020】(A)の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は種々の方法で得られ



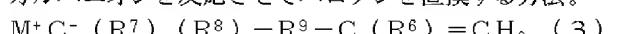
(式中、R³は水素またはメチル基を示し、R⁴は-C(O)O-、またはO-, m-, p-フェニレン基を示し、R⁵は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。R⁶は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0021】(A-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0022】(A-d)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(3)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



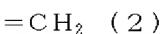
(式中、R⁶は上記に同じ、R⁷、R⁸はともにカルバニオンC⁻を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。R⁹は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。M⁺はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

R⁷、R⁸の電子吸引基としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNの構造を有するものが特に好ましい。

【0023】(A-e)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜

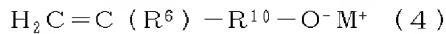
る。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(2)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

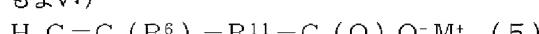


鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0024】(A-f)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(4)あるいは(5)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R⁶、M⁺は上記に同じ。R¹¹は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、R⁶、M⁺は上記に同じ。R¹¹は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)などが挙げられる。

【0025】上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は例として、

(E-a)ラジカル重合において特開平4-132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化物を連鎖移動剤に用いる方法(連鎖移動剤法)。

【0026】(E-b)前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法;などが挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g)ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0027】(A-h)アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

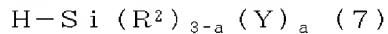
(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

【0028】本発明では(A-a) (A-b) のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b) の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基



(式中、R¹、R²、a、b、m、Yは前記に同じ。)

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式(7)



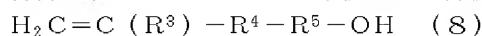
(式中、R²、Y、aは前記に同じ)で示される架橋性

基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0030】上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(O)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhC₁(PPh₃)₃、RhC₁₃、RuC₁₃、IrC₁₃、FeC₁₃、AlC₁₃、PdC₁₂·H₂O、NiC₁₂、TiC₁₄等が挙げられる。

【0031】(B) および(A-g)～(A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(8)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



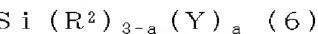
(式中、R³、R⁴、R⁵は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0032】(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること（原子移動ラジカル重合法）により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f) の方法がさらに好ましい。

【0029】また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(6)で示される化合物が例示される。



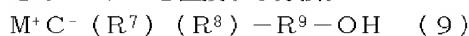
(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(9)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



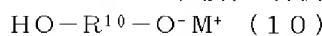
(式中、R⁷、R⁸、R⁹は上記に同じ)

R⁷、R⁸の電子吸引基としては、-CO₂R、-C

(O) Rおよび-C≡Nの構造を有するものが特に好ましい。

【0033】(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(10)あるいは(11)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁰およびM⁺は前記に同じ)



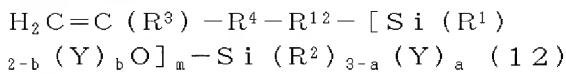
(式中、 R^{11} および M^+ は前記に同じ)

等が挙げられる。

【0034】本発明では($B-a$)～($B-e$)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から($B-b$)の方法がさらに好ましい。反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から($B-i$)の方法がさらに好ましい。

【0035】また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えば γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

【0036】(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのよう、下記一般式(12)で示すものが挙げられる。

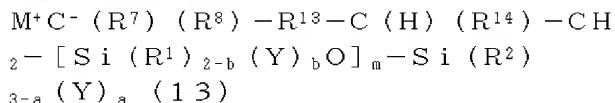


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{12} は、直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併

せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。(D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

【0037】(E)の方法で用いられる、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体は前述のとおり($E-a$)～($E-b$)の方法で得ることができる。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式(13)で示すものが挙げられる。



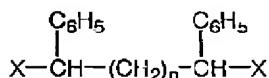
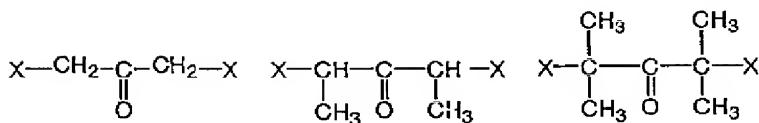
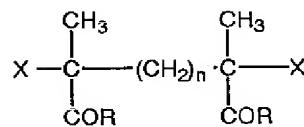
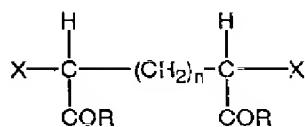
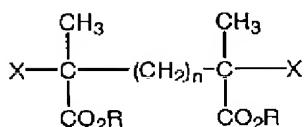
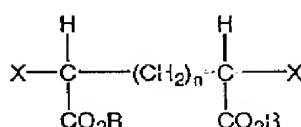
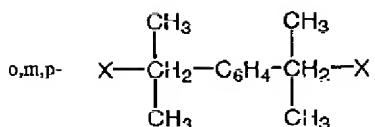
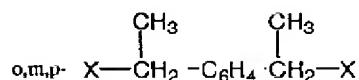
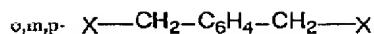
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 Y 、 a 、 b 、 m は前記に同じ。 R^{13} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてよい。 R^{14} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。)

R^7 、 R^8 の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

【0038】また、架橋性シリル基が少なくとも1個分子鎖の末端に有するビニル系重合体を、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる重合法で得るためにには、開始点となる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。それら的具体例としては、

【0039】

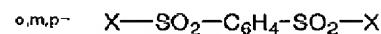
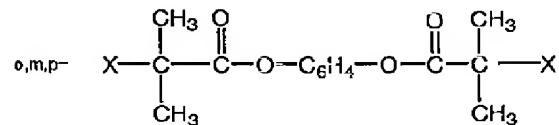
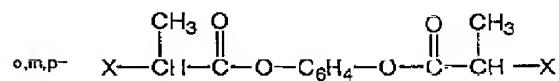
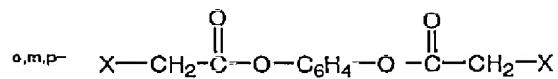
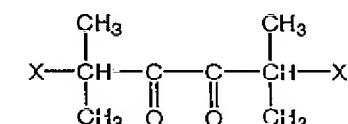
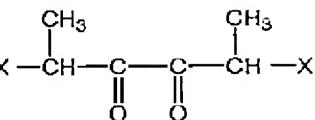
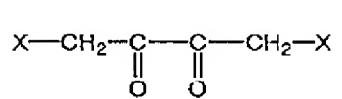
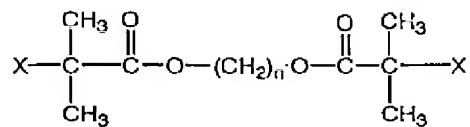
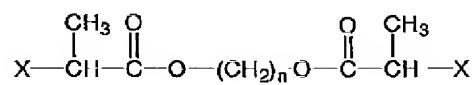
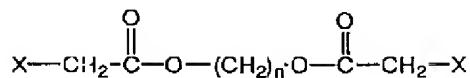
【化1】



【0040】(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20アリール基、または炭素数7~20アラルキル基を表す。C₆H₅は、フェニレン基を表す。
nは0~20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)

【0041】

【化2】



【0042】(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表す。)等があげられる。架橋性シリル基を少なくとも1個分子鎖の末端に有するビニル系重合体は上記のほかにも、得ることができる。架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端が一般式2の構造を有するビニル系重合体が得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンを架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0043】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式(14)、(15)に示す構造を有するものが例示される。

R¹⁵R¹⁶C(X)-R¹⁷-R¹⁸-C(H)(R¹⁹)CH₂-[Si(R¹)_{2-b}(Y)_bO]_a-Si(R²)_{3-a}(Y)_a (14)

(式中、R¹、R²、a、b、m、X、Yは上記に同じ。R¹⁵、R¹⁶は、独立して水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、R¹⁷は-C(O)O-、-C(O)-、または、o-, m-, p-フェニレン基を示す。R¹⁸は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、R¹⁹は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

(R²)_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R¹)_{2-b}(Y)_b]-CH₂-C(H)(R¹⁹)-R¹⁸-C(R¹⁵)(X)-R¹⁷-R¹⁶ (15)

(式中、R¹、R²、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他の末端がハロ

ゲンである重合体が得られるが、この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なる官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0044】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なる官能基を合計2個以上有する化合物としては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤に用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端がハロゲンである重合体が得られる。このようにして得られる重合体の末端のハロゲンをアルケニル含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができ、このアルケニル基を上述の方法などで架橋性シリル基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0045】ゴム的な性質が要求される用途においては、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましく、全て分子鎖末端にあるのがさらに好ましい。従って、架橋性シリル基の少なくとも1個有するビニル系重合体を合成する際に用いる、水酸基、ハロゲンあるいはアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、これらの官能基が分子鎖の末端に存在するものであることが好ましい。

【0046】架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、例えば特公平3-14068、特公平4-55444、特開平6-211922などに開示されているが、これらの方法は「連鎖移動剤法」を用いているので、これらの架橋性シリル基は比較的高い割合で末端に存在するが、得られる重合体の分子量分布が一般的には2以上と広く、粘度が高くなるという問題がある。従って分子量分布の狭い、粘度の低い、高い割合で末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るにはリビングラジカル重合法を用いるのが好ましい。本発明の接着性硬化性組成物を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシドとカルボン酸エステルあるいはカルボン酸あるいは水酸基含有化合物の反応物、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物；ジルコニウムテ

トラアセチルアセトナートジルコニウムテライソプロポキサイド、ジルコニウムテトラブトキサイドなどの有機ジルコニウム化合物；オクチル酸鉛などの有機鉛化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に対し、0~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0047】接着促進剤は、本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有していたり、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、各種基材、部品、支持体、被着体に対する安定的な接着性を得るために用いるのが好ましい。接着促進剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール(たとえば、カショーオイル変性フェノール、トールオイル変性フェノールなど)などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノ

エチル) —アーアミノプロピルトリメトキシシラン、N—(β-アミノエチル) —アーアミノプロピルトリエトキシシラン、N—(β-アミノエチル) —アーアミノプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物；アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物；アーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、アーメルカプトプロピルトリエトキシシラン、アーメルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基有する化合物；アーアソシアナートプロピルトリメトキシシラン、アーアソシアナートプロピルトリエトキシシラン、アーアソシアナートプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基有する化合物；上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物あるいは一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基有する化合物の反応物；ア—(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ア—(メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ア—(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中に(メタ) アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物；などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上併用しても良い。なかでも物性および接着性の制御が比較的容易な一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物、一分子中に(メタ) アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物などのような一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物が好ましい。接着性の高さから、上記の窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基が、アミノ基、イソシアネート基あるいはこれらが反応することにより生成する基である、一分子中に窒素原子を有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物がさらに好ましい。

【0048】上記接着促進剤は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0.01から20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部では接着性の改善効果が発現にくく、20重量部越えると硬化物の物性に悪影響を与える。接着促進剤の添加量は、好ましくは0.1～10重量部、さら

に好ましくは0.5～5重量部である。接着性硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げて伸びを出したりして物性を制御するために、物性調整剤を用いることができる。物性調整剤としては例えば、メルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メルトリイソブロペノキシシラン、アーグリシドキシプロピルメチルジイソブロペノキシシランなどのアルキルイソブロペノキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどの各種シランカップリング剤、シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。接着性硬化性組成物の硬化速度を速めたり、遅らせたりするために硬化性調整剤を、また貯蔵中の増粘を抑えるために貯蔵安定性改良剤を添加することができる。硬化性調整剤あるいは貯蔵安定性改良剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；オルトギ酸メチルナドノオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの架橋性シリル基有する化合物；2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

【0049】本発明の接着性硬化性組成物はその他に、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウムなどの各種充填剤；ジ(2-エチルヘキシル) フタレートなどの芳香族二塩基酸エステル類、ジオクチルアジペート等の非芳香族二塩基酸エステル類；；ポリプロピレングリコールなどのポリエーテル類、アクリルオリゴマーなどの各種可塑剤；トルエン、メチルエチルケトンなどの各種溶剤；各種シランカップリング剤、架橋性シリル基を有するポリシロキサンなどの各種変性剤；ポリアミドワックス、水添ヒマシ油、金属石鹼などのレオロジー特性調整剤；紫外線硬化性樹脂、酸素硬化性樹脂などの表面特性および／あるいは耐候性改良剤；顔料、染料などの着色剤；老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃化剤などのような添加剤も任意に使用してもよい。

【0050】本発明の接着性硬化性組成物をシーリング材組成物として用いる場合に、機械物性の調整を目的として添加できる充填材をさらに詳しく述べると、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機 bentonite、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス纖維お

およびフィラメントのような纖維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスパルーンなどから選ばれる充填材を、架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して1~200重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0051】また物性および粘度の調整のために添加できる可塑剤をさらに詳しく述べると、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；ポリエリレングリコール、ポリプロピレングリコールあるいはこれらの水酸基を変換したポリエーテル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等が挙げられ、これらを単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して0~100重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。本発明のシーリング材組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型がより好ましい。

【0052】本発明の接着性硬化性組成物を粘着剤組成物として用いる場合、ビニル系重合体を主成分とするものであるため、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等で

ある。

【0053】作業性を調節するために用いる溶剤についてさらに詳しく述べると、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてよい。

【0054】前記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔等に広く適用することができる。例えば、合成樹脂製または変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスペストまたはガラス纖維布などの基質材料に溶剤型、エマルジョン型またはホットメルト型等の形で前記粘着剤組成物を塗布し、湿気または水分に暴露し、常温硬化または加熱硬化させればよい。本発明の接着性硬化性組成物をハイソリッドの塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法として好ましい方法に、製造方法が簡便であることから一般式(12)で示される一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を他のビニル系モノマーと共に重合させる(C)の方法も挙げられる。これらを用いれば塗料のハイソリッド化が可能となる。

【0055】一般式(12)で示される一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の中でも、特に架橋性シリル基がアルコキシリル基である化合物がコストや安定性の面で好ましく、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ が特に好ましい。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてよい。

【0056】一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、他のビニル系モノマーの共重合比としては特に制限はないが、同化合物は全重合組成中、1~50モル%、好ましくは2~40モル%、さらに好ましくは3~30モル%がよい。一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の量が1モル%未満であると硬化が不十分となり、50モル%を越えると、貯蔵安定性が悪くなる。

【0057】上述の重合方法は既に述べたように制御された重合であり、分子量分布の狭いビニル系重合体を得ることができる。分子量分布が狭いために重合体の粘度は低く抑えられ、より少ない溶剂量で塗料に要求される展延性を付与することが可能になる。この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色助剤、流動剤や消泡剤、帯電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性組成物として述べた添加剤に加えてを添加することができる。この塗料用組成物に用

いる着色剤についてさらに詳しく述べると、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料などが挙げられる。これらの添加物の配合割合は必要特性に応じて適宜選択することができ、また、混合して用いることも可能である。一般式(1)に示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加し、被塗物に塗装した後、硬化させれば、均一な塗膜を得ることができる。架橋性シリル基の加水分解および／あるいは縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は20～200°C、好ましくは50～180°Cである。

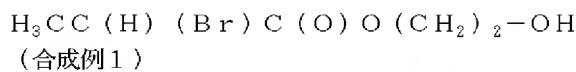
【0058】本発明の塗料用組成物は、溶剤系あるいは水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。本発明の接着性硬化性組成物をハイソリッド化が可能かつ弾性的な性質に優れた塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖末端にあるのが好ましいが、架橋点間分子量を調節するために一般式(12)で示される一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を少量、共重合させることにより分子鎖中間に架橋性シリル基を導入してもかまわない。 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ などを例示することができる。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色助剤、流展剤や消泡剤、帶電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性組成物として述べた添加剤に加えてを添加することができる。この塗料用組成物に用いる着色剤についてさらに詳しく述べると、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料などが挙げられる。これらの添加物の配合割合は必要特性に応じて適宜選択することができ、また、混合して用いることも可能である。一般式(1)に示される架橋性

シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加し、被塗物に塗装した後、硬化させれば、均一な塗膜を得ることができる。架橋性シリル基の加水分解および／あるいは縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は20～200°C、好ましくは50～180°Cである。本発明の塗料用組成物は、溶剤系あるいは水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。

【0059】以下に本発明を実施例に基づき説明するが、下記実施例に限定されるものではない。

(参考例1) 水酸基含有開始剤の合成

窒素雰囲気下、エチレングリコール(10.9mL、19.5mmol)とピリジン(3g、39mmol)のTHF溶液(10mL)に2-ブロモプロピオン酸クロライド(2mL、3.35g、19.5mmol)を0°Cでゆっくり滴下した。そのままの温度で溶液を2時間攪拌した。希塩酸と酢酸エチルを加えて2層を分離し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄、 Na_2SO_4 で乾燥した。揮発分を減圧下留去し、粗精製物を得た(3.07g)。この粗精製物を減圧蒸留することにより(70～73°C、0.5mmHg)、下式に示す、ヒドロキシエチル-2-ブロモプロピオネートを得た(2.14g、56%)。



末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成。

1Lの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(11.2mL、100g、0.78mol)、参考例1で得られた水酸基含有開始剤(3.07g、15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6mmol)、2,2'-ビピリジル(4.87g、31.2mmol)、酢酸エチル(90mL)、アセトニトリル(20mL)を仕込み、窒素バーリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92mL、4.06g、31.2mmol)を加え、110°Cで2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200mL)で希釈し、不溶分を沪別した後、沪液を10%塩酸とブラインで洗浄、有機層を Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を減圧下留去し、末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を82g得た。この重合体の粘度は25Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、5100、分子量分布は1.29であった。また、¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は2.39個

であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で合成した末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(4.94g, OH=2.30mmol)をトルエン存在下50℃で共沸脱水を行なった。ここへオクチル酸スズ(4.9mg)およびトルエン(6mL)を加え、50℃でメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート(0.524g, 2.77mmol)を滴下した。滴下終了後、70℃に反応温度を上げ4時間反応を継続した。¹H-NMRで水酸基の結合したメチレン基のシグナル(3.8ppm)が消失したことにより、未反応の水酸基はないものと判断した。揮発分を減圧により留去し、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。この重合体の粘度は2.2Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、4900、分子量分布は1.60であった。

(実施例1) 合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は93%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.31MPa、破断伸びは35%であった。

(合成例2)

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

合成例1で得た末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(50g)およびピリジン(10mL)のトルエン溶液(100mL)に、窒素雰囲気下、75℃で、ウンデセン酸クロリド(7.22mL, 6.81g, 33.6mmol)をゆっくりと滴下し、75℃で3時間攪拌した。生成した白色固体を沪過し、有機層を希塩酸およびブラインで洗浄し、有機層をNa₂SO₄で乾燥した。減圧下で濃縮することにより、アルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(43g)を得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、5400、分子量分布は1.30であった。また、¹H-NMR分析により求めた重合体1分子当たりに導入されたアルケニル基は、2.28個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

30mLの耐圧反応容器に、上記で得られた両末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)(2g)、メチルジメトキシシラン(0.32mL)、オル

トギ酸メチル(0.09mL、アルケニル基に対し3当量)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)(8.3×10⁻⁸mol/Lキシレン溶液、アルケニル基に対し、10⁻⁴当量)を仕込み、100℃で1時間攪拌した。揮発分を減圧下留去することにより、架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を2g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により5900、分子量分布は1.37であった。また、¹H-NMR分析より求めた重合体1分子当たりに導入されたシリル基は、2.24個であった。

(実施例2) 合成例2の架橋性シリル基末端重合体(1g)と硬化触媒(日東化成製、U-220、ジブチルスズジアセチルアセトナート、30mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は78%であった。

(実施例3) 合成例2の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部、水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は88%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.32MPa、破断伸びは34%であった。

(合成例3)

末端にハログンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

500mlの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(112mL, 100g, 0.78mol)、ジブロモキシレン(4.12g, 15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g, 15.6mmol)、2,2'-ビビリジル(4.87g, 31.2mmol)、酢酸エチル(90mL)、アセトニトリル(20mL)を仕込み、窒素バーリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92mL, 4.06g, 31.2mmol)を加え、110℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200mL)で希釈し、活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で5700、分子量分布1.37であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、500mlフラスコに上記で得た末端に

ハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)84g、ペンテン酸カリウム7.7g(5.6mmol)、DMAc 80mLを仕込み、70°Cで4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。この重合体70gとこれと等重量の珪酸アルミ(協和化学製:キヨーワード700PEL)をトルエンに混合し、100°Cで搅拌した。4時間後、珪酸アルミを沪過し、沪液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で4760、分子量分布1.73であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.78個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体60g、メチルジメトキシシラン8.4mL(6.8.1mmol)、オルトギ酸メチル2.5mL(2.2.9mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン) 5×10^{-3} mmolを仕込み、100°Cで4時間反応させ、架橋性ケイ素基含有重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で6000、分子量分布1.44であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.59個であった。

(実施例4) 合成例3で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで2日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は9.3%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.26MPa、破断伸びは7.5%であった。

(合成例4)

末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50mLフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g(4.4mmol)、アセトニトリル5mL、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル1.6g(4.4mmol)、アクリル酸ブチル44.7g(34.9mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70°C7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC

測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で10700、分子量分布1.15であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200mLフラスコに上記で得た末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)35g、ペンテン酸カリウム2.2g(16.1mmol)、DMAc 35mLを仕込み、70°Cで4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11300、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体15g、メチルジメトキシシラン1.8mL(14.5mmol)オルトギ酸メチル0.26mL(2.4mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン) 10^{-4} mmolを仕込み、100°Cで4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は4.4Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11900、分子量分布1.12であった。また¹H-NMR分析により重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.46個であった。

(実施例5) 合成例4で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は9.8%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.35MPa、破断伸びは7.7%であった。

(合成例5)

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

100mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(50.0mL、44.7g、0.349mmol)、臭化第一銅(1.25g、8.72mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.82mL、1.51g、8.72mmol)、およびアセトニトリル(5mL)を仕込み、冷却後減圧脱気したのち窒素ガスで置換した。よく攪拌した後、ジエチル2,5-ジプロモアジペ

ート(1.57g、4.36mmol)を添加し、70°Cで加熱攪拌した。60分後に1,7-オクタジエン(6.44mL、4.80g、43.6mmol)を添加し、70°Cで加熱攪拌を2時間継続した。混合物を活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去した。生成物を酢酸エチルに溶解させ、2%塩酸、ブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下加熱して留去することにより、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により13100、分子量分布は1.22であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は2.01個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で得られた、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(30.5g)、重合体と等重量の珪酸アルミ(協和化学製:キヨーワード700PEL)をトルエンに混合し、100°Cで攪拌した。4時間後、珪酸アルミを沪過し、沪液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。200mLの耐圧ガラス反応容器に、精製した上記重合体(23.3g)、ジメトキシメチルシラン(2.55mL、20.7mmol)、オルトキ酸ジメチル(0.38mL、3.45mmol)、および白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 2×10^{-4} 当量とした。反応混合物を100°Cで3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で13900、分子量分布1.25であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性ケイ素基の個数は1.58個であった。

(実施例6) 合成例5で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は85%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.34MPa、破断伸びは86%であった。

(合成例6)

末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50mLフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g

(4.4mmol)、アセトニトリル5mL、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル0.78g(2.2mmol)、アクリル酸ブチル44.7g(349mmol)を仕込み、凍結脱氷をおこなった後、窒素雰囲気下で70°C6時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で23600、分子量分布1.14であった。

末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下、200mLフラスコに上記で得た末端にBr基を有する重合体34g、ペンテン酸カリウム1.0g(7.6mmol)、DMAc34mLを仕込み、70°Cで4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。この末端にアルケニル基を有する重合体と等重量(30.5g)の珪酸アルミ(協和化学製:キヨーワード700PEL)とをトルエンに混合し、100°Cで攪拌した。4時間後、珪酸アルミを沪過し、沪液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で24800、分子量分布1.14であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.46個であった。

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200mL耐圧反応管に上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体21g、メチルジメトキシシラン0.94mL(7.6mmol)オルトキ酸メチル0.13mL(1.3mmol)、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン) 2×10^{-4} mmolを仕込み、100°Cで4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は100Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で25400、分子量分布1.16であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.48個であった。

(実施例7) 合成例6で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで2日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は94%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破

断強度は0.40 MPa、破断伸びは323%であった。

(比較合成例1)

水酸基含有ジスルフィドを用いた末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

特開平5-262808の実施例1に従い、100mLのフラスコに2-ヒドロキシエチルジスルフィド(30.8g、0.2mol)を加えた。フラスコを10°Cに加熱し、アクリル酸-n-ブチル(12.8g、0.1mol)とアゾビスイソブチロニトリル(0.328g、0.002mol)の混合物を30分かけて滴下した。混合物をさらに1時間、100°Cにて搅拌した。トルエン(20mL)を加え、混合物を分液ロートに静置し、下層を分離した。上層を水で3回洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、減圧下、揮発分を留去することにより、両末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た(12.2g、95%)。この重合体の粘度は4.9Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、4200、分子量分布は4.16であった。また、¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.42個であった。

水酸基含有ジスルフィドを用いた末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で合成した末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(4.52g、OH=1.85mmol)をトルエン存在下50°Cで共沸脱水を行なった。ここへオクチル酸スズ(4.52mg)およびトルエン(6mL)を加え、50°Cでメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート(0.421g、2.22mmol)を滴下した。滴下終了後、70°Cに反応温度を上げ4時間反応を継続した。¹H-NMRで水酸基の結合したメチレン基のシグナル(3.8ppm)が消失したことにより、未反応の水酸基はないものと判断した。揮発分を減圧により留去し、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。この重合体の粘度は5.3Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、4700、分子量分布は3.71であった。

(比較例1) 比較合成例1の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50°Cで20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は8.2%であった。抽出分を濃縮して¹H-NMRを測定した

が、その中には架橋性シリル基は存在していなかった。

【0060】ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ破断強度は0.21MPa、破断伸びは93%であった。

(比較合成例2)

架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

トルエン400g、アクリル酸ブチル385g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル15g、アゾビスイソブチロニトリル6gを1Lフラスコ中で窒素バーリングしながら105°Cで7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)が得られた。この重合体の粘度は7.4Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により、8500、分子量分布は2.47であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの平均の水酸基の個数は1.40個であった。

(比較例2) 比較合成例2の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合搅拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は7.8%であった。ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.14MPa、破断伸びは6.9%であった。

(比較例3)

架橋性ケイ素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

トルエン210g、アクリル酸ブチル293g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル7.2g、アゾビスイソバレロニトリル1.8gを1Lフラスコ中で窒素バーリングしながら105°Cで7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)が得られた。この重合体の粘度は11.0Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により9600、分子量分布は2.86であった。実施例2を除く実施例1から7と比較例1から3の結果を表1にまとめた。

【0061】

【表1】

重合体	実施例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	比較合成例1	比較合成例2	比較例3
粘度($\eta_{sp}/\text{Pa}\cdot\text{s}$)	22	—	—	44	—	100	53	74	110
Mn	4900	5900	8000	11900	13900	25400	4700	8500	9600
Mw/Mn	1.60	1.37	1.44	1.12	1.25	1.16	3.71	2.47	2.86
F _n	(2.39)	2.24	1.59	1.46	1.58	1.48	(1.42)	1.40	—
ゲル分率(%)	93	88	93	98	85	94	82	78	—
破断時強度(MPa)	0.31	0.32	0.26	0.35	0.34	0.40	0.21	0.14	—
破断時伸び(%)	35	34	75	77	86	323	93	69	—

F_n:一分子当たりの平均の架橋性シリル基の数

ただし、合成例1および比較例1の値は合成中間体である水酸基末端重合体中の水酸基の数を示す。

【0062】ゴム的な性質が要求される用途の場合、モジュラス／破断時強度／破断時伸びのバランスを向上させるため、重合体分子量の高分子量化が望まれる。特に本発明の様な架橋性官能基を有する重合体においては、分子量がゴム設計の重要な指標となる架橋点間分子量と密接に関連しているため、その傾向が強い。数平均分子量は架橋点間分子量を左右する重要なパラメーターの一つであり、上記物性バランスの向上のためにはこれを大きくできることが望ましい。

【0063】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は分子量分布を狭く制御できるので、ほぼ同じ数平均分子量の重合体で比較した場合の粘度は非常に低くなり、その結果取扱い性に優れた原料となる（実施例1の粘度は比較例1の半分以下。実施例5と比較例3も同様）。また粘度に制限がある場合は、ほぼ同じ粘度ではより数平均分子量の高い重合体が合成可能なため、よりモジュラス／強度／伸びバランスの優れた硬化物が得られる（実施例7）。またリビングラジカル重合法により架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得ているため、一分子当たりの平均の架橋性シリル基の量がほぼ同じであっても、架橋性シリル基を含有しない重合体の量が少なくなり、ゲル分の高い硬化物を得ることができる（実施例5と比較例1）。

（実施例8）硬化物の耐熱性

実施例5で得た架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面状態に異常はなかった。

（比較合成例3）

末端に架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサン（シリコーン）の合成

200m1フラスコに分子量17, 200の末端ビニルポリジメチルシロキサン（アズマックス製DMS-V25：不飽和基当量0.11eq/kg）97g、メチルジメトキシシラン2.3g（21.4mmol）、白金ビス（ジビニルテトラメチルジシロキサン）10⁻³mmolを加え、70℃で6時間反応した。得られた架橋性シリル基末端ポリジメチルシロキサンの数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）

で11900、分子量分布2.52であった。¹H NMR（300MHz）で不飽和基由来のピークは消失し、ポリマー主鎖由来のケイ素原子に結合したメチルプロトンとメトキシシリル基のプロトンの強度比から求めたポリジメチルシロキサンポリマー1分子当たりの架橋性ケイ素基の個数は2であった。粘度は6ポイズであった。（比較例4）硬化物の耐熱性

比較合成例3の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させた。得られた硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面に異常はなかった。

（比較合成例4）

末端にアリル基を有するポリイソブチレンの合成
窒素置換した2Lの耐圧ガラス製重合容器に、モレキュラーシーブスで乾燥させたエチルシクロヘキサン205m1およびトルエン8.19m1、p-ジクミルクロライド2.89g（12.5mmol）を加えた。イソブチレンモノマー33.2m1（3.91mol）を重合容器に導入し、次に2-メチルピリジン0.454g（4.88mmol）と四塩化チタン6.69m1（61.0mmol）加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン6.86g（60.0mmol）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水で洗浄したあと、溶剤を留去することにより末端にアリル基を有するポリイソブチレンを得た。

末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの合成
上記で得られた末端にアリル基を有する重合体200gを約75℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金（ビニルシロキサン）錯体5×10⁻⁵[eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約20時間で1640cm⁻¹のオレフィン吸収が消失した。得られた末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの粘度は360Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で4

800、分子量分布1.52であった。また¹H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.66個であった。

(比較例5) 硬化物の耐熱性

比較合成例4の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に水1重量部、ジブチル錫ジメトキシド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減

圧脱泡し、50°Cで10日間加熱硬化させた。得られた硬化物シートの一部を150°Cのオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面は溶解しており、一部液状物が流れ出していた。実施例8および比較例4、5の結果を表2に示した。

【0064】

【表2】

	実施例8	比較例4	比較例5
重合体	ポリ(アクリル酸n-ブチル)	ポリジメチルシロキサン	ポリイソブチレン
硬化物の耐熱性評価	異常なし	異常なし	表面溶解

【0065】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の硬化物は、シリコーン系重合体と同レベルの耐熱性を有し、ポリイソブチレン系よりも耐熱性に優れているので、耐熱性の要求される用途に用いることができる。

(実施例9) 促進耐候性

実施例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の硬化物シートの一部をサンシャイン・ウエザオ・メーターを用いて促進耐候性試験をおこない、表面状態の観察をおこなった。1000時間経過後も表面の溶解や変色は起こっていなかった。

(比較例6、7) 実施例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の硬化物の代わりに、比較例6では比較合成例4で得たシリコーン系重合体を、比較例7では比較合成例5で得たポリイソブチレン系重合体を用いて実施例9と同様に促進耐候性試験をおこなった。比較例6は1000時間経過後も表面の溶解や変色は起こっていなかった。一方比較例7では500時間経過後に表面の溶解が始まっていた。

【0066】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体組成物は、シリコーン系重合体組成物と同レベルの耐候性を有しており、ポリイソブリレン系よりもはるかに優れているので、耐候性の要求される用途に用いることができる。

(実施例10) 一液深部硬化性

合成例5で得た架橋性シリル基を有する重合体100重量部をトルエンで共沸脱水した。窒素雰囲気下でメチルトリメトキシシラン1重量部、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を順次添加し、サンプル瓶に密栓保存することにより一液配合物を作製した。恒温恒湿室(23°C 60%RH)で1週間保存後、サンプルチューブに払い出した。払い出し24時間後に硬化部分を取り出し、その深さ方向の厚みを測定した結果、3mmであった。

(比較例8、9) 一液深部硬化性

合成例5で得た重合体の代わりに、比較例8では比較合成例4で得たシリコーン系重合体を、比較例9では比較

合成例5で得たポリイソブチレン系重合体を用いて実施例9と同様に深部硬化性を測定した。比較例8の深部硬化性は3mmであった。比較例9では、表面に薄皮が張っただけで内部は硬化していなかった。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体組成物は、シリコーン系組成物と同レベルの一液深部硬化性を有しており、ポリイソブリレン系組成物よりもはるかに優れているため、一液型のシーラントなどの組成物として用いることができる。

(実施例11) 接着性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、膠質炭酸カルシウム120重量部、ジオクチルフタレート50重量部、アミノ基を有する架橋性シリル基含有化合物A-1120(日本ユニカー製)2重量部、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を加えてよく混合し、ガラス基材上にビード状に施工した。室温で7日放置後、界面に切り込みを入れて引き剥がすことにより、接着性を評価した。破壊状況は配合硬化物の凝集破壊であった。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の組成物は、十分な接着性を有しており、接着性のある硬化性組成物として充分用いることができる。

(実施例12) 塗装性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、酸化チタン10重量部、膠質炭酸カルシウム100重量部、重質炭酸カルシウム40重量部、オクチル酸スズ3重量部とラウリルアミン0.75重量部の反応物を加えてよく混合し、シートを作製した。シート作製の翌日に、10%の水で希釈したアクリルエマルジョン塗料(水性トップ、日本ペイント製)を塗布した。問題なく塗布できた。

(比較例10) 塗装性

実施例12において合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の代わりに比較合成例3で得た架橋性ケイ素基を有するポリジメチルシリコンを用いて同様の実験をおこなった。塗料を塗つてもすぐにはじいてしまった。本発明の架橋性シリル基を

有するビニル系重合体を用いた組成物は、シリコーン系重合体を用いた組成物と異なり、十分な塗装性を有していた。したがって塗装可能なシーラントなどの硬化性組成物として用いることが可能である。

(実施例13) 汚染性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、酸化チタン10重量部、膠質炭酸カルシウム100重量部、重質炭酸カルシウム40重量部、オクチル酸スズ3重量部とラウリルアミノ.75重量部の反応物を加えてよく混合し、プライマー(No.40、横浜ゴム製)を塗布した御影石の目地に充填し、屋外に暴露した。8ヵ月を経過しても目地周りはきれいであった。(比較例11) 汚染性実施例13において合成例4で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の代わりに比較合成例3で得た架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサンを用いて同様の実験をおこなった。8ヶ月経過すると目地の周辺が薄黒く汚れていた。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を用いた組成物は、シリコーン系重合体を用いた組成物と異なり、御影石の汚染がなかった。従って汚染のないシーラントなどの硬化性組成物として用いることが可能である。

(実施例14) 粘着剤

合成例4と同様の処方で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、特殊ロジンエステル(スーパーESTER A-100、荒川化学製)の40%トルエン溶液175重量部(ロジンエステルとして70重量部)、#918(スズ触媒、三共有機製)2重量部を混合し、PETフィルム上に100μmのコーティングを用いて塗布した。室温で1日放置後、50°Cで1日加熱した。JIS Z 0237に従って、180度引き剥がし粘着力をおこなった結果、4.5N/25mmであった。本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、粘着剤として使用可能である。

(合成例7) 架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の合成
200mLフラスコに臭化第一銅1.4g(9.8mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン1.2g(6.7mmol)、アセトニトリル20mL、酢酸ブチル80mL、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル4.4g(12.2mmol)、アクリル酸ブチル25.0g(195mmol)、メタクリル酸メチル68.4g(684mmol)、メタクリル酸メチルジメ

トキシシリルプロピル5.7g(24.4mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70°C7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより、架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で12500、分子量分布1.55であった。得られた共重合体の65%トルエン溶液の粘度は10Pa·sであった。

(実施例15) 合成例8で得た共重合体の固形分100重量部に対してスズ系の硬化触媒(#918、三共有機製)1重量部を加えて、150μmのコーティングで鋼板およびテフロンシート上に塗膜を作製した。鋼板上に作製した塗膜を室温放置2日後に測定した60°鏡面反射率は96%であった。テフロンシート上に作製した塗膜を室温1日50°C3日養生した。金網に入れた塗膜片をトルエンに1日浸漬後、80°Cで4時間減圧乾燥させて求めたゲル分は86%であった。

(比較合成例5) 架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の合成
トルエン800g、アクリル酸ブチル208g、メタクリル酸メチル552g、メタクリル酸メチルジメトキシリルプロピル40g、アゾビスイソブチロニトリル24gを2Lフラスコ中で窒素バーリングしながら105°Cで7時間重合した。得られた架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)より7400、分子量分布は1.87であった。得られた共重合体の69%トルエン溶液の粘度は10Pa·sであった。

(比較例12) 実施例15と同様に比較合成例4で得た共重合体の固形分100重量部に対してスズ系の硬化触媒(#918、三共有機製)1重量部を加えて、150μmのコーティングで鋼板およびテフロンシート上に塗膜を作製した。鋼板上に作製した塗膜を室温放置2日後に測定した60°鏡面反射率は96%であった。テフロンシート上に作製した塗膜を室温1日50°C3日養生した。金網に入れた塗膜片をトルエンに1日浸漬後、80°Cで4時間減圧乾燥させて求めたゲル分は71%であった。

【0067】本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は分子量分布が狭いため、高分子量体でも粘度の上昇が小さく、ハイソリッド化が可能であるとともに、ゲル分の高い高光沢の塗料を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁶

C09K 3/10
// C08F 20/10

識別記号

F I

C09K 3/10
C08F 20/10

E

30/08
C O 9 D 143/04

(31) 優先権主張番号 特願平9-207442
(32) 優先日 平9(1997)8月1日
(33) 優先権主張国 日本(JP)

30/08
C O 9 D 143/04

(72) 発明者 北野 健一
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
内
(72) 発明者 中川 佳樹
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
内